

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ N.º de publicación: ES 2 036 475

⑫ Número de solicitud: 9102269

⑬ Int. Cl.⁵: D06M 15/15

D06M 11/54

//D06M 101:12

⑭

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑮ Fecha de presentación: **15.10.91**⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **16.05.93**⑰ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
16.05.93⑱ Solicitante/es:
**Consejo Superior Investigaciones Científicas
Serrano, 117
28006 Madrid, ES**⑲ Inventor/es: **Juliá, M.R.;
Gómez, N.;
Muñoz, I.;
Infante, M.R.;
Pinazo, A.; y
Erra, P.**⑳ Agente: **No consta**㉑ Título: **Procedimiento para reducir el encogimiento de las fibras queratínicas y mejorar sus propiedades tintóreas.**

㉒ Resumen:

Procedimiento para reducir el encogimiento de las fibras queratínicas y mejorar sus propiedades tintóreas para modificar ciertas propiedades físico-químicas de las fibras de lana con la finalidad de otorgar a las fibras y tejidos de lana propiedades de resistencia al encogimiento y sustentividad frente a colorantes reactivos y ácidos.

El invento comprende un tratamiento acuoso de fibras o tejidos de lana mediante el uso de hidrolizados protéicos anfífilos catiónicos y un agente químico reductor, ambos presentes en el mismo baño de tratamiento.

DESCRIPCION

Este invento describe un método para modificar algunas propiedades de las fibras de lana a fin de reducir considerablemente el encogimiento de los artículos confeccionados con dichas fibras e incrementar la sustentividad de las mismas frente a colorantes reactivos y ácidos. En particular, este método comprende un tratamiento acuoso en un solo baño, de fibras o tejidos de lana mediante el uso de hidrolizados proteicos anfifílicos catiónicos y un agente químico reductor

La lana es una fibra queratínica siendo muy apreciada por sus propiedades naturales, pero posee el grave inconveniente de fieltarse y encogerse cuando se la somete a un lavado acuoso con agitación.

El estado de la técnica pone de manifiesto la existencia de cierto número de métodos para reducir el fieltaje y encogimiento en prendas de lana, por ejemplo en las Patentes de U.K. número 1074731, 1174822, 1278934, 1316579, 1327395, 1311090, 1365481 y 1379203, Patentes en U.S. número 382228, Patentes en Bélgica número 752535, 792534, 818153, 795575 y 813725 y Patente en España número 443365, 453239. Sin embargo, aunque todos estos procesos son útiles en su propio contexto, hasta ahora no hay un método totalmente satisfactorio para reducir o evitar el encogimiento de la lana que al mismo tiempo que no modifique adversamente el tacto de la misma, no de lugar a una excesiva pérdida de resistencia mecánica de las fibras de lana.

El elevado contenido en cistina de las fibras queratínicas da lugar a que cualquier alteración del enlace disulfuro de la cistina haga variar alguna de sus propiedades.

Los agentes reductores tales como bisulfito, sulfito, ácido tioglicólico, hidrosulfito, tetratioato, etc., aplicados a fibras queratínicas en determinados intervalos de pH, rompen el enlace disulfuro de la cistina presente en las fibras dando lugar a modificaciones químicas y físicas. Los agentes reductores se utilizan con frecuencia en procesos de acabado de lana, principalmente para conferir estabilidad dimensional y plegado permanente a prendas o tejidos de lana (T.Shaw, Wool Sci. Rev., 46, 44 (1973). También su aplicación a fibras queratínicas promueve la formación de grupos iónicos con lo cual se favorece una posterior adsorción de compuestos catiónicos (M.R. Juliá, P. Erra, J. García Domínguez, M.R. Infante, JSDC, 101,66 5 (1985).

Los tensioactivos son compuestos anfifílicos cuyas moléculas tienen la propiedad de rebajar la tensión superficial y de agruparse formando micelas.

Los tensioactivos catiónicos son ampliamente usados tanto en el campo textil como en el cosmético. En particular los hidrolizados de proteínas anfifílicos catiónicos se han utilizado en cosmética como acondicionadores del cabello. Estos hidrolizados son obtenidos a partir bien de material proteico o queratínico.

Con hidrolizados de proteína anfifílicos que contengan restos de cistina, en algunos casos se procede a una reducción previa de la fibra queratínica con la finalidad de formar enlaces cova-

lentes entre la fibra queratínica y la proteína, tal como describe A.K. Puri y R.T. Jones, Preprints del Congreso IFSCC, Barcelona, Vol. II,1153 (1986). En otros casos las propiedades acondicionantes se obtienen mediante tratamiento del cabello con la solución que contiene el agente reductor y el hidrolizado de queratina, tal como se describe en la Patente en U.S. 3.842.848.

El uso conjunto de un agente reductor y un tensioactivo catiónico aplicados en solución acuosa o acuosa-orgánica, para reducir el encogimiento de la lana se halla descrito en la Patente en España número 508.125. En otra Patente en España, número 543.761 se considera también la adición de una resina catiónica en el mismo baño de tratamiento que contiene el agente reductor y el tensioactivo catiónico, lo cual otorga a la lana tratada propiedades de resistencia al encogimiento.

Hasta el momento no se conoce la utilización de hidrolizados proteicos anfifílicos catiónicos en procesos de lana para evitar o reducir su encogimiento.

El procedimiento que se propone tendrá más ventajas sobre los corrientemente usados, puesto que la mayoría de ellos comprenden tratamientos o pretratamientos con productos químicos que degradan las fibras textiles, o bien se utilizan resinas que confieren cierta aspereza a la lana, mientras que en este caso el hidrolizado de proteína repara y compensa la degradación química y física que pudiera ocasionar el agente reductor.

El objeto de este invento es proponer un proceso para obtener una reducción del encogimiento de fibras o tejidos de lana mediante tratamiento en un solo baño acuoso, con reactivos químicos reductores en presencia de hidrolizados proteicos anfifílicos catiónicos sin necesidad de un pretratamiento.

El invento comprende el tratamiento de las fibras de lana bajo ciertas condiciones por medio de las cuales se modifica adecuadamente la cutícula de las mismas, de modo que se rebaja el coeficiente de fricción y se aumenta la humectabilidad, parámetros altamente responsables del encogimientos de los tejidos confeccionados con fibras queratínicas durante el lavado manual o a máquina en medio acuoso.

El invento incluye también la utilización de un hidrolizado de proteína o queratina que contenga los suficientes grupos catiónicos y una cadena hidrocarbonada hidrofóbica, con lo cual es posible la unión iónica de tales derivados con los grupos aniónicos ya existentes o que se forman en las fibras de lana debido a un agente reductor, también presente en el baño de tratamiento.

Asimismo es imprescindible el carácter anfifílico de tales hidrolizados en que longitud de la cadena hidrocarbonada juega un papel importante a efectos tanto de disminuir el encogimiento de los tejidos de lana como de influir en las propiedades tintóreas originales de las mismas.

Otro factor importante es la temperatura pues afecta a las propiedades físico-químicas de las fibras de lana y contribuye a la acción tanto del agente reductor como del hidrolizado de proteína o queratina anfifílico de carácter catiónico. A temperaturas elevadas las propiedades de tacto

pueden ser afectadas adversamente aunque los efectos de inencogibilidad se incrementan.

La desorción de los hidrolizados antes mencionados durante el proceso de aclarado no incluye en el efecto de resistencia al encogimiento, aunque sí puede provocar una disminución de la velocidad de adsorción de los colorantes ácidos o reactivos.

Dado el contenido de grupos iónicos e hidrofóbicos en los hidrolizados proteicos anfífilos catiónicos, la adsorción de los mismos en las fibras de la lana causa un incremento de humectabilidad de la misma, lo cual contribuye también a que en las fibras se favorezcan todos aquellos procesos posteriores que comporten como medio de tratamiento el acuoso.

Al contener tales moléculas restos de aminoácidos, la adsorción de los mismos contribuye a la reparación del dañado superficial que hayan sufrido previamente las fibras debido a acciones químicas o mecánicas. Dichas acciones ocasionan una pérdida de la resistencia mecánica en las fibras de lana tratadas, la cual se recupera en parte, mediante el tratamiento con el hidrolizado proteico.

Los reactivos químicos actúan, esencialmente, sobre el enlace disulfuro de la cistina presente en las fibras queratínicas causando una cierta rotura específica de dicho enlace con la formación de grupos iónicos los cuales pueden favorecer la adsorción de moléculas de péptidos anfífilos catiónicos a nivel cuticular y preferentemente en la superficie de la cutícula. También es posible que los mencionados péptidos penetren en las zonas hidrófobas de las fibras localizadas especialmente en la superficie más extensa de la fibra y en el complejo de membrana celular constituido por: membrana lipídica-proteína-membrana lipídica, conduciendo y permitiendo que el reactivo actúe sobre determinados enlaces disulfuro, abriéndose la estructura molecular de las fibras y creando nuevos grupos aniónicos, lo cual facilitaría no solamente la absorción de estos péptidos a nivel superficial sino también su penetración a nivel cuticular.

Los hidrolizados anfífilos cuaternizados de carácter catiónico pueden ser de origen bien colagénico o queratínico y sus cadenas polipeptídicas se hallan enlazadas con cadenas hidrófobas alifáticas de 10 a 18 átomos de carbono.

El peso molecular medio de tales hidrolizados colagénicos o queratínicos oscila entre 200 y 2500, siendo preferible utilizar aquellos que su peso molecular esté comprendido entre 300 y 1000.

También es preferible que contenga en su molécula 1-2 cadenas hidrófobas alifáticas y estén enlazadas a través de un átomo de N debidamente cuaternizado.

Los hidrolizados catiónicos más convenientes incluyen haluros de alquildimetil-hidroxipropilaminopéptido, en particular los señalados como Lamequat L (Grünau), Croquat WKP (Croda), Lexein QX 300 y Lexein CP 125 (Inolex Chem.).

Como reactivos químicos utilizables en el tratamiento de lana en medio acuoso y en presencia de hidrolizados anfífilos catiónicos, se incluyen los reactivos reductores: bisulfito, sulfito, hidrosulfito y tetratiónato. Estos tratamientos son

efectivos a valores de pH 3-9; a concentraciones 0,2-3 g por 100 ml de baño, aplicables a temperaturas comprendidas entre 40 y 70°C y a tiempos de 15-150 min.

El invento puede ser aplicable a cualquier fibra queratínica, a la que se le puede modificar adecuadamente la cutícula, tales como mohair, vicuña, llama, cachemira, alpaca y especialmente lana. Puede aplicarse a fibras en la forma de cintas peinadas, mechas, hilos, género de punto, tejidos o no tejidos y prendas de vestir.

Descripción del procedimiento

1°) Lavado de las fibras

2°) Tratamiento de las fibras en un baño acuoso que contiene un reactivo químico y un hidrolizado peptídico o queratínico anfífilo cuaternizado

3°) Aclarado de las fibras y secado

1°) *Lavado de las fibras*

Es deseable un lavado completo para dar un tratamiento uniforme sin lo cual el acabado inencogible no sería adecuado.

Las muestras de tejido o cinta de lana han sido extraídas primeramente en diclorometano y después enjuagadas con etanol y aclaradas con agua si se trabaja a escala de laboratorio, pero en la industria es preferible usar un lavado tal como 15 minutos a 40°C en una solución de 2 g/l de tensioactivo no-iónico con 5 g/l de Na₂SO₄.

2°) *Tratamiento*

Las fibras o tejidos se tratan en un baño adecuado, como se verá más adelante en los ejemplos, en que las condiciones de tratamiento (pH, temperatura y tiempo) varían según los reactivos empleados, su concentración o el tipo de tejido utilizado.

3°) *Aclarado y secado*

Después del tratamiento los tejidos se escurren y se someten a cinco aclarados con agua. Después se escurren y se dejan secar a temperatura ambiente.

Ensayo de lavado para evaluar el encogimiento de las muestras

Todas las muestras de tejido fueron sometidas a ensayos de lavado acuoso en un Cubex-Internacional de 50 L de capacidad, conteniendo 1 Kg de carga a 40°C, en 15 L de solución de fosfatos a pH 7.

Ensayo de tintura para evaluar la sustentividad de la lana tratada frente a colorantes ácidos y reactivos

Fibras de lana procesadas en forma de cinta fueron sometidas a un proceso de tintura a baja temperatura (60°C) con un colorante reactivo a la concentración de 1% sobre peso de lana y durante 1 hora. El porcentaje de agotamiento del colorante en la lana fué evaluado espectrofotométricamente mediante lecturas de absorbancia de los baños de tintura a diferentes tiempos del proceso de tintura.

Ensayos dinamométricos para evaluar la resistencia mecánica de las fibras de lana tratadas

Muestras de lana tratada y sin tratar fueron sometidas a ensayos de tenacidad de estirado en un dinamómetro Instron.

Ejemplo 1

Lana merino tipo Botany en forma de género de punto con un factor de cobertura 12,6 e hilo de 72/2 tex, fue extraído con diclorometano en un soxhlet durante 4 horas, seguido de un lavado con etanol y agua y finalmente secada al aire. Luego se introdujo en un baño acuoso conteniendo 0,5% (p/v) de Na_2SO_3 , 1,5% (p/v) de hidrolizado de colágeno (Lamequat L), a 60°C durante 60 minutos, siendo la relación de baño de 1/30 (p/v). Después se sometió a cinco aclarados con agua y se dejó secar a temperatura ambiente, según se ha indicado en la descripción del procedimiento. Se examinó el área de encogimiento que, al cabo de dos horas fue del 20%. En la muestra sin tratar fue del 58%.

Ejemplo 2

El Ejemplo 1 fue repetido a la temperatura de 55°C. El encogimiento fue del 17%.

Ejemplo 3

El Ejemplo 1 fue repetido a la temperatura de 50°C. El encogimiento fue del 23%.

Ejemplo 4

El Ejemplo 2 fue repetido a un tiempo de 20 minutos. El encogimiento fue del 21%.

Ejemplo 5

El Ejemplo 1 fue repetido con una concentración de Lamequat L de 1,0% (p/v). El encogimiento fue del 24%.

Ejemplo 6

El Ejemplo 1 fue repetido con una concentración de Lamequat L de 2,0% (p/v). El encogimiento fue del 19%.

Ejemplo 7

El Ejemplo 1 fue repetido con una concentración de Na_2SO_4 de 0,25% (p/v). El encogimiento fue del 23%.

Ejemplo 8

El Ejemplo 2 fue repetido utilizando el hidrolizado de queratina Croquat WKP en lugar de Lamequat L. El encogimiento fue del 19%.

5 Ejemplo 9

El Ejemplo 1 fue repetido utilizando NaHSO_3 en lugar de Na_2SO_4 . El encogimiento fue del 21%.

Ejemplo 10

10 El Ejemplo 6 fue repetido utilizando NaHSO_3 en lugar de Na_2SO_4 . El encogimiento fue del 19%.

Ejemplo 11

El Ejemplo 8 fue repetido utilizando NaHSO_3 en lugar de Na_2SO_4 . El encogimiento fue del 21%.

15 Ejemplo 12

Lana merino en forma de cinta fue lavada y tratada de forma análoga a la descrita en el Ejemplo 1 aunque en este caso la relación de baño fue de 1/40 (p/v) y la temperatura de tratamiento fue de 55°C. Después, una mitad de la muestra tratada fue sometida a un proceso de tintura con el colorante reactivo Rojo Procilan (ICI), según ya se ha descrito. La otra mitad de muestra tratada fue ensayada para la determinación de la tenacidad de estirado.

25 La evaluación del porcentaje de agotamiento del colorante resultó ser de 90% a los 10 minutos de iniciado el proceso de tintura y de 100% una vez finalizado el mismo. Lana sin tratar dió un 0% de agotamiento del colorante a los 10 minutos y un 3% al final del proceso.

30 La tenacidad de estirado fue de 13,0 gf/tex. Lana sin tratar dió 13,2 gf/tex y lana tratada únicamente con el agente reductor 10,3 gf/tex.

Ejemplo 13

35 El Ejemplo 12 fue repetido a un tiempo de 30 minutos. El porcentaje de agotamiento del colorante a los 10 minutos fue de 95% y al final del proceso de 100%.

40 La tenacidad de estirado fue de 11,8 gf/tex y la lana tratada únicamente con agente reductor dió 10,9 gf/tex.

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para reducir el encogimiento de las fibras queratínicas y mejorar sus propiedades tintóreas mediante el tratamiento, después de un lavado previo, de dichas fibras o tejidos fabricados con ellas en un baño acuoso **caracterizado** por contener un compuesto químico reductor, tal como el sulfito sódico, en una proporción, respecto al volumen de la solución, comprendida entre el 0,2 y el 2% (p/v), y un hidrolizado proteico o queratínico anfifílico catiónico en una proporción, respecto al volumen de la solución, comprendida entre el 1 y el 2% (p/v).

2. Procedimiento para reducir el encogimiento de las fibras queratínicas y mejorar sus propiedades tintóreas, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el tratamiento de la fibra en el baño se realiza a una temperatura comprendida

entre 40 y 70°C durante un tiempo comprendido entre 15 y 150 minutos.

3. Procedimiento para reducir el encogimiento de las fibras queratínicas y mejorar sus propiedades tintóreas, según las reivindicaciones 1 y 2 **caracterizado** porque como reductor puede emplearse, además del mencionado sulfito sódico, cualquier sal soluble de los aniones sulfitos (SO_3^{2-}), bisulfito (HSO_3^-), tetratiónato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) o hidrosulfito ($\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$).

4. Procedimiento para reducir el encogimiento de las fibras queratínicas y mejorar sus propiedades tintóreas, según las reivindicaciones 1 a 3 **caracterizado** porque como hidrolizado proteico o queratínico anfifílico catiónico puede emplearse, los de origen colagénico y queratínico, preferentemente los de peso molecular de los correspondientes polipéptidos comprendido entre 300 y 1000 dalton.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ⑪ ES 2 036 475
⑫ N.º solicitud: 9102269
⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 15.10.91
⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑮ Int. Cl.⁵: D06M 15/15, D06M 11/54 // D06M 101:12

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	ES-A-8300358 (CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS) * reivindicaciones 1,2 y 4 *	1,2 y 3
Y	US-A-4041150 (WILSON FOODS CORPORATION) * Todo el documento *	1 y 4
Y	US-A-4835803 (SHIGESABURO MIZUSHIMA) * Todo el documento *	1 y 4

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe

14.09.92

Examinador

C. Cavada Ipiña

Página

1/1